

Tesis de Posgrado

Estudio sobre la determinación de lignina en papeles, cartones y cartulinas por los métodos de Halse y la modificación oficial : aplicación a productos argentinos

Longo, Rafael E.

1942

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Longo, Rafael E.. (1942). Estudio sobre la determinación de lignina en papeles, cartones y cartulinas por los métodos de Halse y la modificación oficial : aplicación a productos argentinos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0277_Longo.pdf

Cita tipo Chicago:

Longo, Rafael E.. "Estudio sobre la determinación de lignina en papeles, cartones y cartulinas por los métodos de Halse y la modificación oficial : aplicación a productos argentinos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0277_Longo.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

ESTUDIO SOBRE LA DETERMINACION DE LIGNINA

EN PAPELES, CARTONES Y CARTULINAS POR LOS

METODOS DE HALSE Y LA MODIFICACION OFICIAL.

APLICACION A PRODUCTOS ARGENTINOS.

Tests: 277

Al Dr. Arnoldo Ruspini
mi agradecimiento.

Parte I. Reseña sobre la Industria del Papel	1
a) Historia	1
b) Materias primas	3
c) Análisis de maderas americanas y argentinas	4
d) Obtención de pastas mecánicas y químicas	4
e) Reacciones de diferenciación de las distintas pastas	11
f) Distintas clases de papeles	14
Parte II. Lignina	15
a) Separación de la madera	15
b) Hipótesis sobre la fórmula	17
Análisis de lignina de distintos orígenes	21
c) Propiedades químicas	22
d) Reacciones de la lignina	23
e) Determinación cuantitativa de la lignina en maderas	26
Parte III	29
a) Determinación cuantitativa de lignina	29
b) Método de Halse	30
c) Método Oficial	31
d) Estudio y comentario de las diferentes operaciones consignadas en los métodos de Halse y Oficial	35
e) Método propuesto	47
f) Productos Argentinos	50
Bibliografía	53

- PARTE I -

RESEÑA SOBRE LA INDUSTRIA DEL PAPEL.

Creemos conveniente comenzar este trabajo con una breve reseña sobre la industria del papel, con el fin de facilitar la lectura de la parte experimental.

P E P E R A

a) HISTORIA.

Aunque no se conoce con certeza la época de la invención del papel, es interesante hacer un breve resumen de su historia.

Si damos este nombre a cualquier medio destinado a servir de sostén a la escritura, podemos decir que los primeros signos fueron émpresos en tablillas de arcilla que datan de la era caldea. Fué durante el período posterior al desenvolvimiento de la humanidad, al surgir las primeras civilizaciones orientales cuando aparece el papel vegetal fabricado con trozos longitudinales de tallos del arbusto "papyrus" cruzados entre sí y pegados unos con otros (Egipto); o también con la corteza del bambú (China), o con las raíces desfibradas de algunas plantas (Japón).

Los romanos empleaban tablillas de madera o metal, que más adelante las usaron recubiertas de cera, mucho más sencillas y sobre las cuales se escribía con el estilo.

La piel de algunos animales debidamente trabajada (Raspada, esmerilada, etc.), es el llamado "pergamino" (por tener origen en el reino de Pérgamo, en tiempos de Eumenes II, 150 años AC), su empleo se prolongó hasta la edad media y actualmente para ciertos trabajos de lujo.

El papel de trazo fué introducido en Europa en el siglo IX (posiblemente por los árabes), siendo las primeras materias primas los trapos

de algodón; conservándose en el Escorial un manuscrito del siglo X en papel de algodón; dos siglos más tarde comenzó a usarse los trapos de lino y a principios del siglo XIV existía en Fabriano (Italia) una fábrica de papel dirigida por un tal Berardo de Praga, (es la primera de la cual se tienen noticias en Europa).

Pero el papel usado durante varios siglos fue un producto terminado a mano; recién al finalizar el siglo XVIII el francés Nicolás Luis Robert, introdujo la primera máquina continua capaz de producir hojas de 10-20 metros de largo; un tiempo después ya se construyeron en Francia e Inglaterra máquinas en base al modelo de Robert, pero perfeccionadas por Didot, Cambie, Fourdiner, Donkin, etc., y son estas, salvo las mejoras técnicas, las que hoy sirven a la fabricación del papel. Fue la "máquina continua" iniciada en el llamado período revolucionario de la industria del papel que ha hecho desarrollar con proporciones gigantescas esta industria y paralelamente a este desenvolvimiento se planteó el problema de la materia prima. A comienzos del siglo XIX, se probaron los más diversos materiales como: ortiga, alga, turba, etc., y en 1826 el francés Piette propuso el uso de la paja con resultado satisfactorio.

Pero fue solo en 1843 que Federico Gotlieb Keller de Haysichen recurrió a la madera para fabricar pasta de papel, la que se comenzó a usar en una fábrica de Heydenheim unos años más tarde.

Durante varios años la pasta que se usaba era la mecánica, así llamada porque la materia prima sufría solo un tratamiento mecánico; pero la necesidad de separar las sustancias incrustantes de aquella, que acompañan a la celulosa y fáciles de deteriorarse, obligó a pensar a mediados del siglo pasado en distintos procedimientos químicos capaces de separarla; actualmente se usan los procesos a la seda, al sulfite,

ete.; el método al cloro-gas perfeccionado por Humberto Pemilio, es aplicado actualmente en nuestro país y en Chile.

Los primeros que estudiaron estos métodos han sido:

procesos a la sesa y al sulfato: Watt y Burgess (1853), Houghton (1857); procesos al sulfito: Tilghman (1866), Mitscherlich (1874), Kellner (1879); procesos al cloro: Meuzier (1872), Cataldi (1915).

b) MATERIAS PRIMAS.

La sustancia base del papel es la celulosa, uno de los constituyentes más importantes de las plantas. Forma la sustancia fibrosa del algodón, lino, cañamo, se encuentra en la madera, en la paja; pero en estas últimas materiales no en un estado tan puro como en los anteriores, sino acompañada por diversas sustancias en mayor o menor cantidad. Las principales materias primas utilizadas para obtener pastas mecánicas y químicas:

<u>materia prima</u>	<u>origen</u>
1) Papeles viejos	
2) Residuos de fibras industriales	algodón, lino cañamo, etc.
3) Madera	abeto, pino, álamo, etc.
Pasta mecánica	(blanca (oscura
Pasta química	(a la sesa (al sulfito (') (al cloro
4) Paja	trigo, centeno, esparto, alfa, bambú, etc.

(8) en el proceso al sulfito no pueden usarse maderas resinosas.

e) ANALISIS DE MADERAS AMERICAS Y ARGENTINAS.

Los principales constituyentes de todas las maderas son: celulosa, lignina y hemicelulosas. Sustancias minerales, almidón y proteínas se encuentran también presentes en pequeñas cantidades. La inclusión de pectina entre los constituyentes menores primarios es problemática la pectina sería un producto primario de la formación de lignina según Fellenberg. La madera contiene además pequeñas cantidades variables de constituyentes secundarios, segregados por las células.

En el cuadro 1, se incluyen los resultados promedios de análisis de distintas maderas americanas, los porcentajes se refieren a muestras secadas a 105°C.

En la Argentina se usan como materia prima para obtener pasta de madera: el sauce y el álamo, la composición media de estas maderas se resume en el cuadro 2.

Del sauce (*Salix humboldtiana*) se emplea la variedad santiaguense, llamada saucedano y abundante en el N.E. del país.

a) OBTENCION DE PASTAS MECANICA Y QUIMICA. (1)(2)

1) pasta mecánica.

El papel puede fabricarse con pasta química (celulosa), o con una mezcla de celulosa y pasta mecánica; siendo tanto mejor la calidad del papel cuanto mayor es la cantidad de celulosa empleada.

La pasta mecánica es el resultado del desmenuzamiento o desfibrado mecánico de la madera; siendo impura por no haberse eliminado los "in-crustantes".

Los troncos ya desprovistos de ramas, vienen reducidos a pedazos manejables con sierras a disco, luego son descortezados y cortados lengü-

	SOLUBILIDAD EN											
	Humedad	Centizas	agua fria	agua calien.	Eter	1 % NaOH	Ac. acético	Metoxilos	Pentosanos	Metilpentosanos	Celulosa	Lignina
Pino amarillo (<i>Pinus ponderosa</i>)	6.42	0.46	4.09	5.05	8.52	20.30	1.09	4.49	7.35	1.62	57.41	26.65
Cedro amarillo (<i>Chamaecyparis nootkatensis</i>)	4.89	0.43	2.47	3.11	2.55	13.41	1.59	5.25	7.87	3.82	53.86	31.32
Cedro incienso (<i>Libocedrus decurrens</i>)	5.12	0.34	3.63	5.38	4.31	17.69	0.91	6.24	10.65	1.35	41.60	37.69
Redwood (<i>Sequoia sempervirens</i>)	9.68	0.21	7.36	9.86	1.07	20.00	1.08	5.21	7.80	2.75	48.45	34.21
Pino blanco (<i>Pinus m. corticola</i>)	7.00	0.20	3.16	4.49	4.26	14.78	1.03	4.56	6.97	3.22	59.71	26.44
Abeto (<i>Pseudotsuga taxifolia</i>)	-	0.38	3.54	6.50	1.02	16.11	1.04	4.95	6.02	4.41	61.47	-
Alerce (<i>Larix occidentalis</i>)	-	0.23	10.61	12.59	0.81	22.14	0.71	5.03	10.80	2.81	57.80	-
Roble (<i>Quercus densiflora</i>)	3.66	0.83	4.10	5.60	0.80	23.96	5.23	5.74	19.59	-	58.03	24.85
Mezquite (<i>Prosopis juliflora</i>)	5.49	0.54	12.62	15.09	2.30	28.52	2.03	5.55	13.96	0.70	45.48	30.47
Nogal americano (<i>Hicoria ovata</i>)	8.49	0.69	4.78	5.57	0.63	19.05	2.51	5.63	18.82	0.80	56.22	23.44
Eucaliptus (<i>Eucalyptus globulus</i>)	6.58	0.24	4.67	6.98	0.56	18.57	1.85	6.73	20.09	2.33	57.62	25.07
Abedul (<i>Betula lutea</i>)	-	0.52	2.67	3.97	0.60	19.85	4.30	6.07	24.63	2.69	61.30	-
Aroe (<i>Acer saccharum</i>)	-	0.44	2.55	4.36	0.25	17.64	4.46	7.25	21.71	2.39	60.78	-

Composición media de algunas maderas que se encuentran en la Argentina.
 (Gius, Diccionario de Química, tomo I, pág. 695).

	Celulosa para	Celulosa bruta	Hemicelulosas exosanos	pentosanos	Lignina
Alamo (1)	47,36-49,27	54,71-56,06	2,60-3,43	15,10-15,36	20,75-22,45
Sauce (2)	42,91	49,46	5,05	16,75	24,70

(1) Populus sp.

(2) Salix humboldtiana

en nuestro país, se encuentra la variedad *sastigiapa* .
 (sauceflamo).

tudinalmente en varios trozos; por medio de máquinas especiales se quitan los nudos y las partes gastadas; la madera así lista pasa a los desfibradores, siendo el modelo más usado el continuo. Sobre la naturaleza de la pasta tiene importancia la temperatura; la pasta obtenida en frío (18-30°C) contiene una gran cantidad de astillas, fibras dobles o triples; mientras que la calidad mejora bastante en las obtenidas a temperatura media (35-45°C) y finalmente con las trabajadas a 55-65°C se tiene una pasta de aspecto muy semejante a la celulosa. Las pastas se introducen en aparatos destinados a separar las fibras de aquellas más gruesas que pasan a la refinación.

Como la pasta fina obtenida en los clasificadores es muy diluida, es necesario eliminar la mayor cantidad posible de agua, lo que se consigue con los prensa-pasta que da una pasta de alrededor del 26 % de agua; tratando con prensas hidráulicas se puede obtener una mayor deshidratación.

Las maderas más utilizadas son las de pino, abeto, acer, abedul, álamo; obteniéndose de 1 m³ de madera, 250-300 kilos de pasta seca.

2) Pasta química.

Proceso alcalino. La soda caústica posee una acción muy enérgica sobre los inerustantes, que está en relación directa al grado de concentración de sus soluciones y a las temperaturas empleadas. Disuelve la pectina, ataca bastante energicamente las sustancias albuminoides, ataca hondamente transformándola en productos solubles a la lignina; disuelve la sílice permitiendo así la utilización de la paja de trigo; debido al hecho que la lignina para ser atacada exige temperaturas elevadas, en el procedimiento a la soda se producen pequeñas pérdidas de celulosa.

Es necesario previamente proceder a una trituración de la madera, produciendo astillas de 2-3cm. de largo, 1-2 cm. de ancho y 0,5-1 cm. de espesor; estas astillas se introducen en calderas rotativas de alrededor de 50 m³ de capacidad y capaces de resistir presiones de trabajo de 8-10 atm., donde se agrega la lejía de coacción de 6-8 % de NaOH, (se necesita el 20 % de álcali referido al peso de la madera para desintegrarla) y se calienta luego unas 6 horas a 170°C.

Al terminar la coacción se pasa la celulosa a los difusores, donde se libera de la lejía retenida y es lavada con la mayor cantidad posible de agua.

La celulosa que sale de los difusores y que aun conserva en parte la forma de astillas, se introduce en los separadores, aparatos con pizas en forma de molinillo, en los cuales las fibras son separadas entre sí. Estas pasan luego a aparatos que les quitan los hacedillos de fibras que todavía existen, restos de ramas y trozos de corteza.

En las fábricas de papel la celulosa se trabaja al estado húmedo.

El producto que se obtiene con este procedimiento, es de color marrón más o menos intenso; siendo necesario blanquearlo cuando será utilizado en la fabricación de papeles blancos o que deban teñirse en tonos claros. El rendimiento con este procedimiento es del 30-40%, empleándose madera de abeto, pino común, álamo, etc.

Proceso al sulfato. En el procedimiento al sulfato se emplea para el tratamiento de la madera una lejía que contiene alrededor del 8% de sosa caustica, 2% de sulfuro sódico, 3-4 % de sosa y 2 % de sulfato sódico.

Aunque tiene el inconveniente de que en el aprovechamiento de las lejías se producen olores nauseabundos, es un proceso muy utilizado por que da un producto con superiores propiedades físicas (mayor solidez

y más suavidad).

El rendimiento es de 40-50%, empleándose los mismos tipos de madera que en el proceso alcalino.

Proceso al sulfito: Además de la fabricación del papel, la celulosa al sulfito constituye la materia prima para la fabricación de la seda viscosa.

Se usa el anhídrido sulfuroso combinado con la cal, magnesia y a veces la sosa. En la cocción se suelen emplear líquidos que a más del anhídrido sulfuroso libre, contienen sulfites ya insolubles de por sí o solubles (de cal o magnesia o más raramente sódico).

La diferencia con los otros procedimientos en la preparación previa de la madera, es la limitación de no poder emplear maderas resinosas (que pueden dar lugar a la formación de manchas sobre el papel y otros inconvenientes en la fabricación); y que antes de emplearlas hay que quitarles la corteza, lo que significa una pérdida del 12 al 18 %, es te se debe a que los pedazos de corteza no son destruidos.

Se utiliza pirita o azufre para la obtención del anhídrido sulfuroso y el gas que sale de los hornos después de sufrir un lavado húmedo para eliminar el anhídrido sulfúrico y el polvo, pasa a los enfriadores de donde con una temperatura de 20°C es introducido por la parte inferior en unas torres que contienen piedra caliza rosada con agua; por la parte superior de la torre sale el anhídrido carbónico de la piedra calcárea y el aire que acompaña a los gases de tostación, mientras que por la parte inferior fluye una solución de anhídrido sulfuroso y sulfito de calcio de un contenido total del 2,4-4 % de ácido sulfuroso. Las astillas son sometidas a la acción de la lejía sulfítica en cámaras de cocción especiales, capaces de resistir la acción des-

tructora del sulfuroso y de la presión de trabajo. En el procedimiento Mitscherlich antes de someter a la madera a la lejía, es tratada durante algunas horas con una corriente de vapor y luego a varias atmósferas de presión a fin de expulsar lo mejor posible el aire de los poros de la madera.

Principales diferencias entre los dos procedimientos:

procedimiento	temperatura	presión	tiempo. (horas)	conc. SO_3H_2 total	conc. SO_3H_2 libre
MITSCHERLICH	135°C	3-4 atm.	24-25	2,8 %	1,7 %
RITTER-KELLNER	145-150°C	4-6 atm.	10-20	4 - 5 %	2,8 - 3,8 %

Terminada la cocción la celulosa bien lavada se somete a la acción de las máquinas deshidratadoras.

El rendimiento es del 37-50 % del peso de la madera empleada.

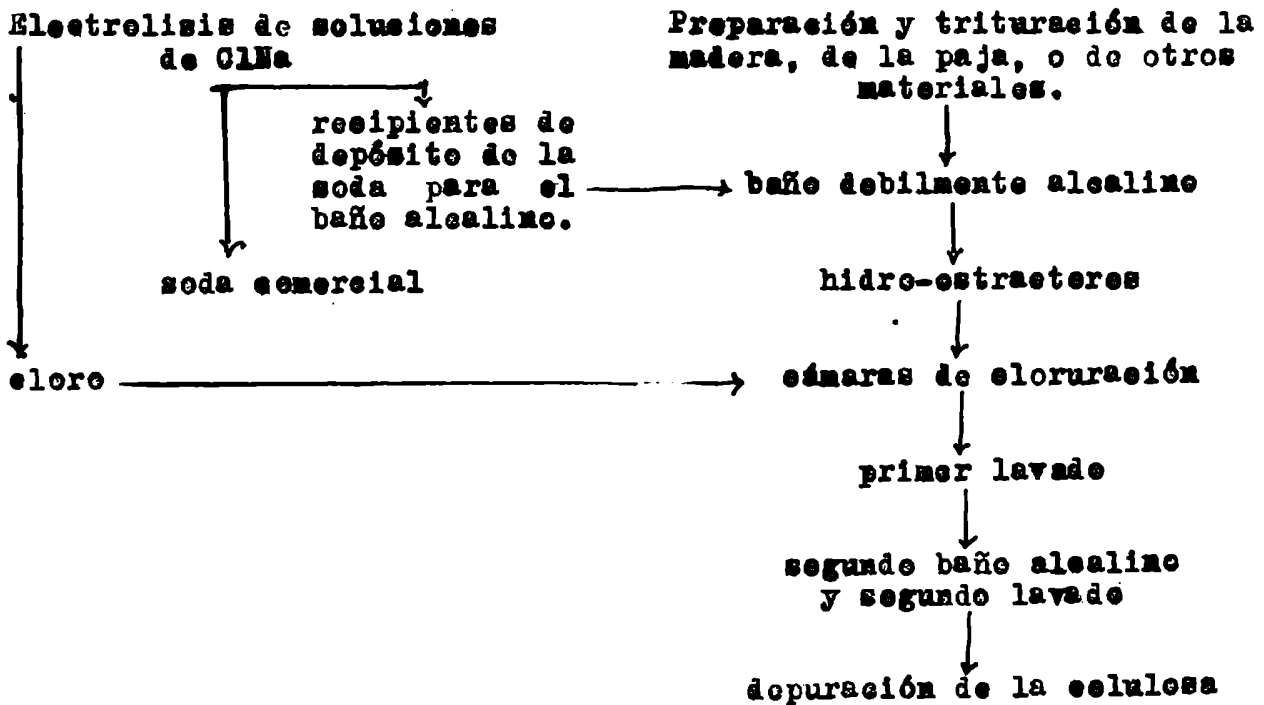
Proceso al cloro. Fue propuesto por Beniamino Cataldi en 1915 y utilizado más tarde con resultados satisfactorios; tiene según el Ing. H. Pomilio (3) no solo la ventaja del menor gasto de materia prima y mano de obra, sino la de poder utilizar la gran cantidad de cloro producido como subproducto de la industria de la soda caustica electrolitica. Este procedimiento al cloro-gas es mejor que el de A. R. De Vains que emplea el agua de cloro. El método al cloro separa la celulosa de las sustancias incrustantes, el gas es absorbido por la materia prima y forma con dichas sustancias compuestos amarillentos que son solubles en álcalis e en sulfite sódico y en tal forma se eliminan. El procedimiento al cloro no es aplicable para la extracción de la celulosa de maderas resinosas (abeto, pino); pero en cambio se puede utilizar como materia prima: pajas de trigo, lino, arroz, etc.; fibras de plantas textiles, del maíz, de la caña de azúcar, etc.; como también de la madera de álamo.

La madera se prepara en forma similar a los otros procedimientos, pero cuando se trata de paja, esparte, etc., es suficiente desmenuzarla. El material se somete a la acción de un baño debilmente alcalino y de duración variable de acuerdo a la temperatura y concentración de la lejía.

Cuando se trabaja con paja, algodón, etc., hay que eliminar la mayor parte posible del agua absorbida antes del tratamiento con cloro.

En el caso de que la materia prima sea madera, se procede directamente al tratamiento con cloro que dura una o más horas según la calidad de la fibra; terminada la acción del gas se lava la madera con agua y se somete nuevamente a la acción de la lejía alcalina como al comienzo, pero ahora durante menos tiempo con el objeto de eliminar totalmente las sustancias incrustantes que quedaren solubles. La celulosa así obtenida es lavada y si es necesario blanqueada con una solución débil de hipoclorito de calcio o sodio.

Las operaciones se pueden seguir en el siguiente esquema:



Procedimiento electrolítico: Numerosas tentativas se hicieron para obtener la celulosa de madera mediante la descomposición electrolítica del cloruro de sodio.

Durante la electrolisis el cloro que se dirige al polo positivo dá origen a un compuesto oxigenado del cloro, inestable pero de alto poder decolorante. Este método fué puesto en practica por Kellner en Salzburgo a fines del siglo pasado, pero despues de muchos años de funcionamiento el mismo Kellner se expresaba en esta forma del procedimiento:

"El procedimiento electrolítico para la celulosa se comporta muy bien" "mientras se trabaja en pequeña escala, pero no es posible, al menos " "por ahora aplicarlo en grande por que los aparatos requirieron tales " reparaciones que cubren la ventaja que el método presenta".

Blanqueo de la celulosa de madera. En algunos casos es necesario eliminar el color gris pardo que deja a la celulosa el proceso a la sosa o el color amarillento del proceso al sulfite y también reducir al mínimo la cantidad de materias extrañas; esto se consigue mediante un proceso de oxidación con el cloruro de cal o el hipoclorite sódico (muy raramente con cloro gaseoso), en tinas especiales de blanqueo. Terminado el blanqueo hay que proceder a un lavado a fondo de la celulosa para eliminar totalmente los restos de cloro y de líquido de blanqueo a fin de evitar que la celulosa blanqueada se vuelva amarilla.

e) REACCIONES DE DIFERENCIACION DE LAS

DISTINTAS PASTAS.

Las distintas clases de pastas se pueden reconocer mediante reacciones coloreadas observadas al microscopio. En general una preparación microscópica de pasta se efectúa en la siguiente forma: se desmenuza una pequeña cantidad de muestra, lo mejor posible, colocándola en el porta objeto, se agregan unas gotas del reactivo procurando que las fibras se impregnen bien se tapa con el cubre y se observa.

Diferenciación entre sulfito no blanqueado y pasta al sulfato. (14)

Reactivos: Solución A) Disolver 2 g. de verde malaquita en 100 ml. de agua. Solución B) Disolver 1 g. de cristales de fucsina (básica) en 100 ml. de agua. Mezclar una parte de verde malaquita con 2 partes de solución de fucsina. Colocar 2 gotas de la solución resultante sobre las fibras, dejar actuar 2 minutos, enjuagar con 4 gotas de una solución diluida de ClH (preparada añadiendo 1 ml. de ClH de D: 1,19 a 1 litro de agua). Dejar que la solución ácida actúe sobre las fibras unos 10 segundos. Quitar el exceso de la solución ácida con papel de filtro, colocar algunas gotas de agua destilada y quitarlas luego con papel de filtro.

Debajo del microscopio: las pastas de coníferas al sulfito no blanqueadas aparecen teñidas en violeta y las pastas de coníferas al sulfato no blanqueadas en verde.

Las soluciones deben mezclarse un momento antes de usarse. El tinte puede ser controlado con muestras conocidas de pastas.

Diferenciación entre pastas al sulfito y a la seda. (5)

Tinte de Alexander.

Son necesarias las siguientes soluciones:

- A) 0,2 g. de rojo congo en 300 ml. de agua.
- B) 100 g. de nitrato de calcio en 50 ml. de agua.
- C) Reactivo de Herzberg, que consiste en:
- 1) 20 g. de cloruro de zinc en 10 ml. de agua.
 - 2) 2,1 g. de ioduro de potasio y 0,1 g. de iodo disueltos en 5 ml. de agua. Añadir 2 a 1.

La muestra a examinar debe ser primero teñida con 2 gotas de la solución de rojo congo durante 1 minuto, quitar cuidadosamente el exceso de colorante con un secante y dejar secar la muestra.

La muestra teñida y seca se sumerge en 3 gotas de la solución de nitrato de calcio y se deja durante 1 minuto; después de transcurrido ese tiempo se agrega una gota del colorante de Herzberg, el conjunto se mezcla rápida y completamente y se tapa con el subreobjetos.

El ensayo puede ser examinado inmediatamente, pero es conveniente esperar 3 ó 4 minutos antes de la observación, por que se intensifica el tono.

El sulfito se tinte en rosado y la soda en azul fuerte.

Wasiaky (6) usa violeta de genciana, el alcohol decolora la pasta a la soda pero no la pasta al sulfito.

Sieber (7) distingue la pasta al sulfato del sulfito por la gran resistencia de la primera al agua de barita.

Diferenciación entre pasta al sulfito blanqueada y no blanqueada. (8)

El método consiste en la formación de azul de Prusia cuando las fibras lignificadas son tratadas con una solución de ferriicianuro férrico.

El color verde o azul se intensifica con el colorante rojo.

Soluciones de ferriicianuro férrico:

Solución A) disolver 2,7 g. de cloruro férrico ($\text{Cl}_3\text{Fe}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y llevar

a 100 ml. Solución B) disolver 3,29 g. de ferriicianuro de potasio en agua y enrasar a 100 ml. Filtrar ambas soluciones antes de usarse.

Solución de colorante rojo: (sustantivo), a 100 ml. de agua destilada caliente añadir 0,4 g. de benzopurpurina 4B especial (Bayer) y 0,1 g. de examina rojo brillante BX (Badische).

Mezclar iguales volúmenes de las soluciones A y B en un vase, calentar a 35°C, introducir el porta objeto conteniendo las fibras húmedas en el reactivo y mantener a esa temperatura durante 15 minutos. Sacar el porta, sumergirlo en agua destilada seis veces y hacer lo mismo con agua fresca. Colocar el porta en la solución del colorante rojo y calentarlo a 45°C durante 5 minutos, enjuagar.

Las fibras no blanqueadas se tiñen en azul y las blanqueadas en rojo.

Ensayo de Herzberg. (9)

Solución A) disolver 50 g. de cloruro de zinc seco (en barras) en 25 ml. de agua, medidas exactamente con una pipeta. La densidad debe ajustarse a 1,8. Colocar 40 ml. de esta solución en una probeta.

Solución B) disolver 5,25 g. de ioduro de potasio y 0,25 g. de iodo en 12,5 ml. de agua.

Añadir la solución B a A, mezclar bien y colocar en la oscuridad. Al día siguiente pipetear la porción clara en un frasco oscuro, dejando 3 ó 4 ml. de reactivo sobre el sedimento. Añadir una coseana de iodo cristalizado. Cuando es importante la observación del color, el colorante no puede guardarse más de dos semanas.

Trape, algodón, lino y cañamo se coloran en rojo oscuro o castaño rosado.

Pasta química de madera, paja blanqueada y yute en color azul.

Pasta mecánica de madera, yute no blanqueado y paja en amarillolimon.

Esparte dá color azul.

Mangin examinó un gran número de sales y encontró que el iodo en soluciones concentradas de muchas de ellas, teñían la celulosa. Las mejores son Cl_3Al , Cl_2Ca , Cl_2Mn , Cl_2Mg , Cl_2Sn , $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ y $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$.

El cloruro de zinc es el más sensible.

Reconocimiento de pasta mecánica. Ver la parte de reacciones de la lignina.

f) DISTINTAS CLASES DE PAPELES.

Entre las numerosas clasificaciones de los papeles de acuerdo a sus usos, hemos transcripto en el cuadro 3 un resumen de la adoptada por Paul Klumpp, por considerarla una de las más sencillas.

Clasificación de los papeles de Paul Klemm.

- A) Papeles para ilustraciones o para escritura o dibujo. (de escribir
(de imprenta
(para dibujo
- B) Papeles absorbentes (secante
(de filtro
(de lana
(para copiar
- C) Papeles de envolver (de empaque
(para cubiertas o tapas
(para preservar la oxidación
(para envolver alimentos
- D) Papeles con preparación superficial (impresión al cromo
(con impresiones artísticas
(en colores
(sensibles a la luz y para calcos a la luz
(de transposición
(para distintos fines industriales: lija,
vidrio y esmeril
- E) Papeles con preparación interior (reactivos
(de fumar
(diáfanos
(de asfalto y de alquitrán
(papeles-cartones para techos
- F) Papeles modificados en su constitución (tipo vitela
(tipo pergamino
(papeles vulcanizados
(papeles crépe
- G) Papeles extremos (extra-delgados
(de seda
(para cigarrillos
(para limpieza
(CARTONES

Los cartones de acuerdo a su clase o a su tipo, los podemos clasificar:

- Clases de cartones (para escribir
(de imprenta
(para dibujo
(para juegos de carta y tarjetas postales
(secantes
(para cubiertas de documentos
(fotográficos
- Cartones (gris para encuadernadores
(paja
(cuero (madera parda)
(para estampar
(de viruta prensada
(cartón Jacquard
(para zapatos
(cartón amianto

- PARTE II -

LIGNINA.

a) SEPARACION DE LA MADERA.

Es el constituyente más importante de la madera, después de la celulosa, siendo su estudio sumamente dificultoso por la imposibilidad de obtenerla en forma invariable.

Fue indicada por primera vez por Payen en la madera, en 1838 quien le dió el nombre de sustancia incrustante; F. Schulse la estudió en 1857 diferenciándola como una sustancia pura, le asignó la fórmula:

$C_{28} H_{24} O_{26}$ y le dió el nombre que hoy lleva.

La separación de la lignina de la madera, se hace por tratamiento de éi de e alcalino.

Lignina aislada con ácidos minerales fuertes. Por el procedimiento de Willstätter se obtiene una lignina bastante pura (contiene todavía cloro y 1,3 % de cenizas); el método emplea aserrín de madera de pino y es como sigue: 200 g. de aserrín se trata a la temperatura ambiente durante 4 horas con una mezcla de 4 litros de ClH (D : 1,21) y 1300 g. de hielo, diluidos después de 18 horas con 1300 ml. de agua y filtrando sobre papel con ayuda de succión. Se lava el producto con ClH (1 : 1), después con agua; se hierve con 8 litros de agua, neutra lizando el líquido con sosa.

Cress y Engelstadt tratan directamente la madera con SO_4H_2 y una pequeña cantidad de sulfato de amonio que actúa como catalizador. Las lejías obtenidas son sometidas a dialisis por medio de la cual son separadas los pentosanos y hexosanos; e también se evapora y se seca a 100° obteniéndose la sal amónica del ácido bibásico ligninsulfónico.

La lignina obtenida por estos procedimientos está más o menos alterada según la concentración del ácido y el tiempo de acción; esto es debido que a la hidrólisis de los polisacáridos que tiene lugar en presencia de ácidos fuertes, puede seguir una reversión y las sustancias formadas dan lugar a veces a productos de condensación entre sí y/o con la lignina.

Entre otros procedimientos podemos mencionar el de Hügglund que prepara lignina tratando una parte de madera de álamo con 10 partes de ClH al 43%; Housser usa un ácido del 42%, en cambio Ungar ClH del 40%; Klasen usa en su método SO₄H₂ al 64 %.

Tratando la madera a 90°C con fenol en presencia de ClH concentrado, la celulosa no se disuelve. Se destila luego de la solución el fenol obteniéndose en el residuo un preparado de lignina (Kalb y Schögl, Legeler).

Henrique Schmidt prepara la lignina haciendo actuar en frío sobre las membranas vegetales una solución acuosa de anhídrido cloroso-clórico y tratando el residuo en caliente con una solución de sulfito sódico. La lignina pasa en solución, esta es dializada y secada sobre SO₄H₂. Se trata de nuevo con solución de anhídrido cloroso-clórico, se seca y se calienta con alcohol, el residuo está constituido según Schmidt de compuestos de polisacáridos con la lignina; mientras que la solución alcohólica evaporada da la lignina en forma de un polvo amarillo claro.

Lignina aislada con alcalis. Tratando la madera durante algunas horas con una solución alcalina de 8-10 %, se obtiene una lejía negra de la cual se precipita la lignina con ClH o SO₄H₂ a 40-50°C; se tiene el inconveniente de que un alto porcentaje de lignina queda en solución. De acuerdo a Beckmann se puede obtener cuantitativamente la lignina

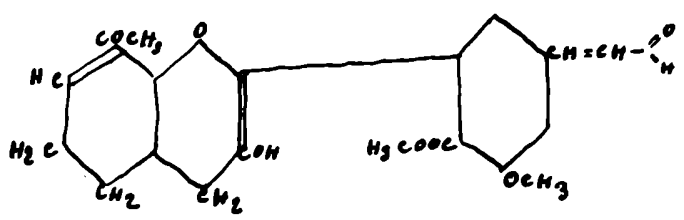
de la paja y de algunas otras paredes celulares lignificadas, por acción de soluciones alcalinas más diluidas y a menor temperatura que en el procedimiento precedente.

La lignina obtenida por estos procedimientos toma el nombre de "lignina al álcali" o ácidos lignínicos".

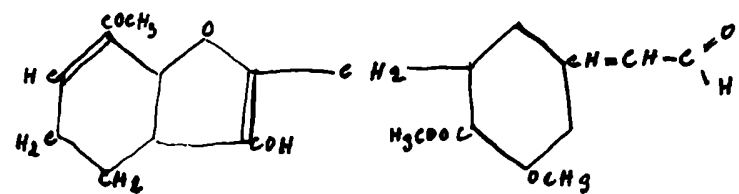
Lignina aislada de las leñas del proceso al sulfite. La lignina puede obtenerse de las leñas de la preparación de la celulosa al sulfite, donde está contenida probablemente en forma de compuestos con el ácido sulfuroso y pudiéndose separar ya sea por precipitación con ácidos minerales concentrados (obteniéndose entonces los ácidos ligninsulfónicos, solubles en agua; aunque con escaso rendimiento), o por separación de derivados insolubles obtenidos empleando el clorhidrato de naftilamina; también salando la solución con cloruro de sodio o de calcio. Pero probablemente el procedimiento que dá mayor rendimiento, es el de la diálisis.

b) HIPOTESIS SOBRE LA FORMULA.

La lignina presenta el caracter de compuesto cíclico no saturado, contiene grupos oxhidríticos de naturaleza fenólica y grupos carbonílicos. Para Klasen (10) la lignina es una sustancia aromática; se distingue en la lignina de pino, dos constituyentes la α - y la β -lignina con predominio de la primera; la β sería el resultado de la condensación de dos moléculas de aldehído coniferílico o de una molécula de aldehído coniferílico con una de alcohol coniferílico con formación de un anillo de flavona o cumarona. La α -lignina daría origen al ácido α -ligninsulfónico y su fórmula sería:

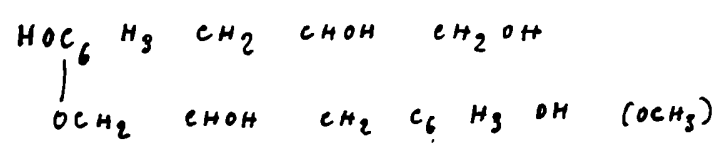


o también:



A favor de la hipótesis de que se trata de un derivado aromático es-
 tán las reacciones que presenta, sus derivados, los productos de rup-
 tura, la presencia de pirocatequina, ~~ácido~~ protocatequico, ácido vai-
 llinico, eugenol, etc.

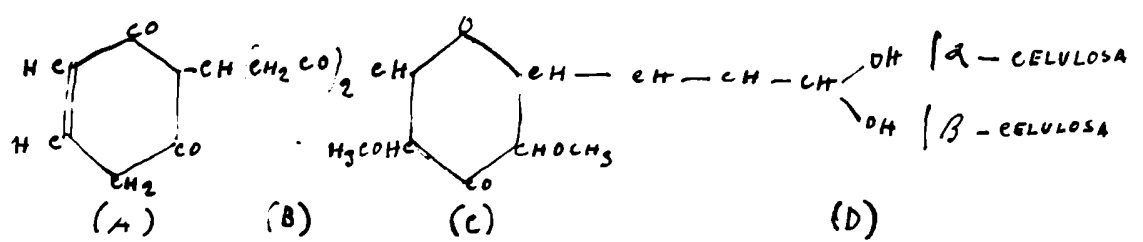
Clasen (11) admite para la β -lignina la composición $C_{19} H_{20} O_6$ y la
 siguiente fórmula:



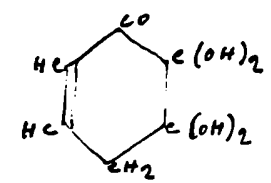
La β -lignina es la que da origen al ácido β -ligninsulfónico.

Cross y Bevan (12) atribuyen a la lignina que ellos llaman "lignina"

el caracter de una cetona cíclica con la siguiente constitución:



Los derivados clorados de la lignina, $C_{19} H_{18} Cl_4 O_9$, llamada cloruro
 de lignina por Cross y Bevan tienen un caracter cetónico. Su consti-
 tución es similar a los derivados clorados del pirogalol, especial-
 mente mairagalol y leucogalol, estos son derivados del tipo general:



unidas por ligaduras de O_2 en tres complejos de C_6 .

El cloruro de lignina calentado dió un sublimado ligero de cloroqui-
 nona y por reducción dió tricloropirogalol, sustancias identificadas
 mediante reacciones colorimétricas.

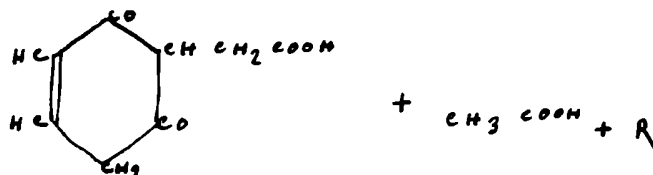
El cloruro de lignona y los derivados clorados del piregalol dan idénticas reacciones colorimétricas con sulfito sódico e cloruro férrico. La fórmula anterior está confeccionada en base a los datos experimentales sobre el comportamiento de los complejos de lignona y sus relaciones con la α - y β -celulosa.

En el grupo benzocídico A, la cloruración toma lugar en las posiciones etilénica y CH_2 y forma cloruro de quinona.

La presencia de un grupo cetónico B implica la formación de ácidoacético por hidrólisis, oxidación y destilación destructiva.

En el encuentro de un grupo de pirona e hidrepirona en C está basada la formación de acetona y maltol a elevadas temperaturas.

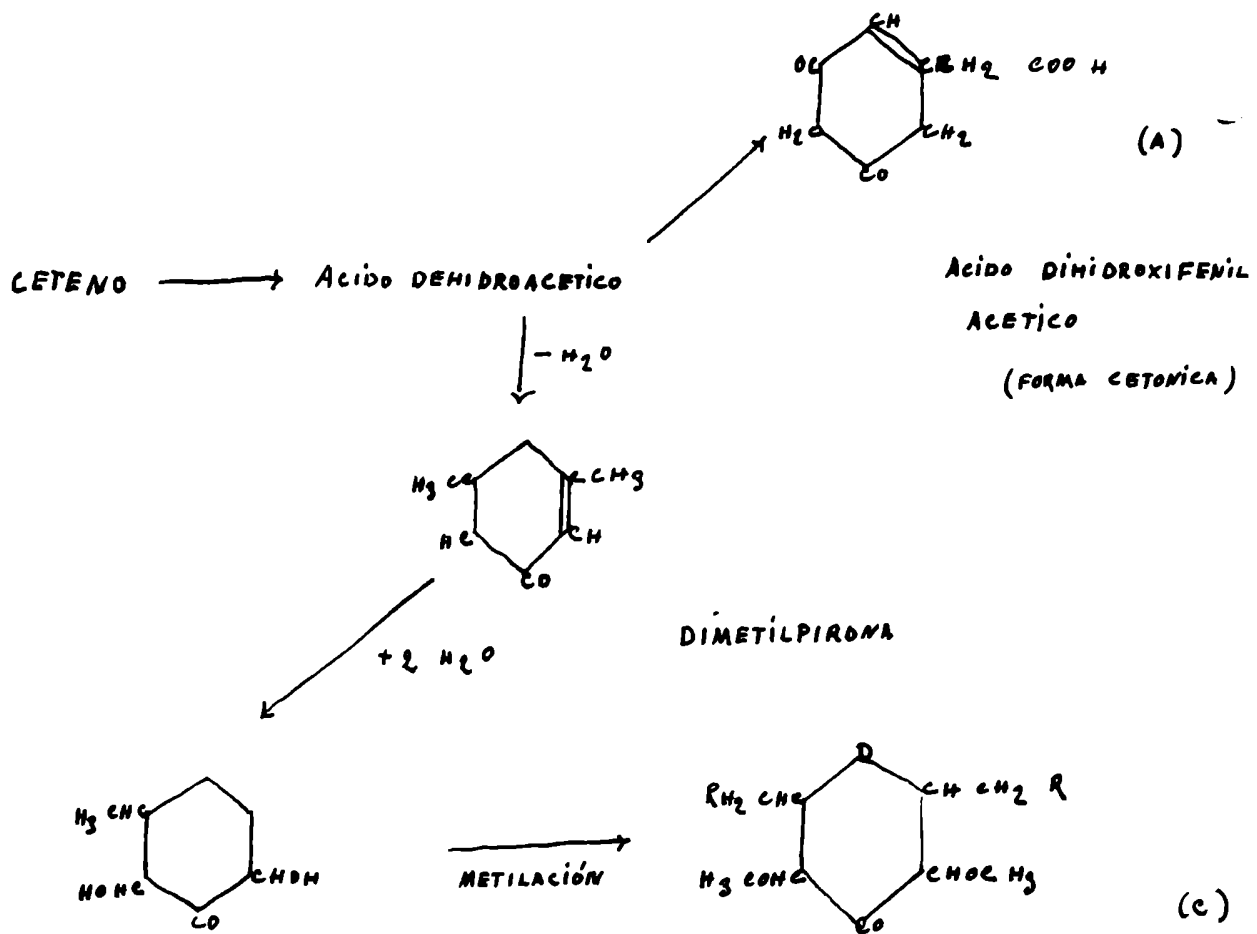
Mientras que la reacción de lignocelulosa con bisulfites y la formación de ligninsulfonatos demuestran la existencia de un grupo aldehídico D. La fórmula propuesta para la lignina puede ser considerada como un diacétido sustituido, el cual por hidrólisis en B da la forma cetónica del ácido dihidroxifenilacético.



La evidencia de la presencia de un anillo de pirona no es muy fuerte: la pequeña porción de acetona que se obtiene en la destilación destructiva puede ser formada por la descomposición secundaria del ácido acético, mientras que el maltol se obtiene también en la destilación de la celulosa.

Igualmente fórmulas teóricas satisfactorias sobre la constitución de los grupos de Cross y Bevan de la lignina pueden ser derivadas de los cetonos $\text{CH}_2\text{:CO}$; debido a la extraordinaria reactividad de este compuesto.

En efecto, distintos métodos han sido señalados para la posible síntesis de los carbohidratos a partir de los cetenos:



De acuerdo a Freudenberg (13) la lignina de abete estaría constituida por unidades de bajo peso molecular ligadas entre sí por un proceso de esterificación y pertenecientes a un restringido grupo de sustancias de naturaleza biogénica. Al proceso de esterificación se han sobrepuesto fenómenos secundarios de condensación añaden de manera que resultan complejos de alto peso molecular. La lignina de haya presenta una composición más compleja aunque la formación primaria en cada una sería la misma de la lignina de abete.

ANALISIS DE LIGNINA DE DISTINTOS ORIGENES/

La diferencia en la composición de la lignina genuina y los preparados de lignina, se observa comparando los datos de la siguiente tabla:

	C	H	O	OCH ₃
lignina genuina	63,1	5,9	31	21,5
preparados de lignina	62,4-64,8	4,9-6,5	26,3-33,5	14,1-16,3

De estos datos resultaría diversos tipos de lignina, para las diversas plantas; Powell y Whittaker (14) procedieron a confrontar ligninas pertenecientes a distintas plantas, los datos obtenidos están resumidos en el siguiente cuadro:

sustancia analizada	determinación	lino %	alerce %	pino %	abeto %	fresno %	abedul %
Lignina	(C	63,9	63,8	63,4	64,0	63,2	63,3
	(H	5,8	5,2	5,6	5,5	5,6	5,5
	(-CHO	3,1	-	2,9	3,1	-	3,2
Acetil- lignina	(-OCH ₃	11,8	9,0	11,5	11,0	13,3	15,2
	(-CO.CH ₃	20,5	23,0	18,9	19,4	17,6	14,5
	(número de grupos metilos	4,0	3,1	3,9	3,8	4,5	5,0
	(número de grupos acetilos	5,0	5,8	4,5	4,8	4,3	3,4
	(total de grupos	9,0	8,9	8,4	8,6	8,8	8,4
Acetil me- tilignina	(número de grupos metilos	6,5	6,4	6,5	7,2	6,4	7,0
	(número de grupos acetilos	2,6	2,7	2,4	1,8	2,6	1,8
	(total de grupos	9,1	9,1	8,9	9,0	9,0	8,8

Del cuadro se sacan las siguientes conclusiones, p.ej., para la lignina de lino obtuvieron la fórmula: C₄₅ H₄₈ O₁₆ que contiene un grupo aldehído activo, 9 grupos oxihídricos de los cuales cuatro metilados,

las ligninas obtenidas de las otras plantas diferían únicamente en el número de metoxilos. La acetilación demostró que el número de grupos exhidríles metilados y acetilados referidos a la fórmula anterior era siempre de 9; en la nitración se observó la introducción de 3 grupos nitro. La conclusión de los autores es que existe solo una sustancia originaria que ellos llaman "lignol".

e) PROPIEDADES QUIMICAS:

De la lignina se obtienen derivados por metilación, acetilación, benzilación, halogenación y nitración.

Una de las propiedades de la lignina, es la de ser descompuesta por los agentes oxidantes (15). La formación de ácidos fórmico, acético, oxálico, malónico y succínico por oxidación con agua oxigenada, está considerada como una de las mejores pruebas de que la lignina contiene un grupo vainillínico (por oxidación de la vainillina se obtiene ácido succínico).

De la lignina se obtienen nitro y nitrosoderivados; los primeros se obtienen por acción del HNO_3 5N sobre la lignina de Willstätter y los nitroso-derivados por acción del nitrito sódico y el ácido sulfúrico sobre el lignin sulfonato sódico.

Cuando el lignin sulfonato sódico es añadido a aminas aromáticas diazotadas, coloraciones pardas o rojas se obtienen; anilina, benzidina, y ácido β -naftil amina disulfónico diazotados, dan respectivamente productos colorados en rojo oscuro, pardo y rojo. También es capaz de dar productos de condensación con los fenoles.

Destilando con polvo de zinc, se obtienen sustancias oleosas que contienen un hidrocarburo de fórmula $(\text{C}_6\text{H}_5)_x$.

E. Bakker (16) estudió el oscurecimiento provocado por la luz sobre papeles conteniendo pasta de madera y encontró que sería consecuencia de la oxidación fotoquímica de la lignina presente en la pasta, con formación de ácidos húmicos.

Pero ^{como} muchas sustancias constituidas de celulosa pura, también oscurecen bajo la acción de la luz, los trabajos de Bakker no prueban en forma definitiva que los ácidos húmicos sean los únicos productos que se forman en el oscurecimiento de los papeles fabricados a base de pasta de madera.

La lignina se disuelve por repetidos tratamientos ácidos.

d) REACCIONES DE LA LIGNINA.

La lignina produce una gran cantidad de reacciones coloradas con compuestos inorgánicos y orgánicos, de los cuales las más importantes son:

1) Con compuestos inorgánicos.

El permanganato de potasio es rápidamente reducido por la lignocelulosa con depósito de dióxido de manganeso hidratado.

Soluciones entre 15 y 40 % de tiocianato de cebalote tiñen las membranas lignificadas en azul, reacción posiblemente debida a un fenómeno de adsorción.

2) Con compuestos orgánicos.

Han sido descritas un buen número de reacciones con compuestos orgánicos, pero las sustancias que contienen grupos amino o fenol son las más importantes.

Aminas primarias y secundarias. Las aminas aromáticas primarias dan con preparadas de lignina en solución acuosa en presencia de ClH o SO_4H_2 , coloraciones que van del amarillo al naranja-rojizo; en cambio las aminas aromáticas secundarias producen coloraciones que varían entre el amarillo y el rojocereza.

P-nitroanilina. (17) Una solución saturada en ClH concentrado, tiñe las fibras lignificadas en naranja-amarillo; la solución de 0,2 g. de p-nitroanilina en 100 ml. de SO₄H₂ al 20%, colorea la lignina en naranja-rejizo.

Benzidina. (18) Este reactivo tiene la ventaja de ser mas estable que las sales de anilina; la solución se prepara disolviendo 1 g. de benzidina en 95 ml. de agua destilada y 5 ml. de ClH al 25 %, debe guardarse en un lugar oscuro.

El siguiente cuadro es un resumen de las coloraciones que dan algunos reactivos de este grupo

Reactivo	Color	Autor
Anilina (acetato de)	amarillo	Runge
P-nitroanilina	naranja-rejizo	Covelli
O- y m-nitroanilina	rojo-naranja	Covelli
M-fenilendiamina	naranja oscura	Molisch
Benzidina	amarillo-naranja	Schneider
Difenilamina	amarillo	Ellman
Dimetil p-fenilendiamina	rojo	Wörster (19)

Grupo del pirrol y de la piridina. Todas las amina y diaminopiridinas (20) disueltas en ClH concentrado proveen una coloración amarilla más o menos intensa; la única que produce color rojizo es la 2-6 diamino piridina.

Las α y γ metilquinolinas dan con la lignina coloraciones fugitivas (21); los otros derivados de la quinolina no dan coloraciones. En cambio la quinolina y los sulfatos y clorhidratos son excelentes reactivos para la identificación de lignina.

La solución alcoholica de quinolina con el 1% de ClH o SO₄H₂ produce

un intenso color rojo-vino que si adiciona de ClH , NO_3H o SO_4H_2 , cambia en amarillo fuerte, la misma coloración se obtiene con solución de sulfato o clorhidrate de quinolina.

A continuación incluimos un resumen de las coloraciones que dan algunos reactivos de este grupo:

Reactivo	Color	Autor
Pirrol	púrpura	Runge
Carbazol	rojescorosa	Mattirolo
Piridina	rosado	Ihl
2-6 diamino piridina	azul rosado	Schiekh
Quinolina	amarillo fuerte	Castigliani

Fenoles. Producen coloraciones que van desde el azul verdoso al amarillo, verde o violeta.

Floroglucina. La lignocelulosa es colorada en rojo vino. Se disuelve 5 g. de floroglucina en 125 ml. de agua destilada y 125 ml. de ClH concentrado. Guardar la solución en un lugar oscuro.

A causa de la descomposición de la solución anterior, es preferible preparar una solución stock de 2 g. de floroglucina en 100 de alcohol de 95 %. Dos volúmenes de esta solución alcohólica se mezclan con un volumen de ClH concentrado cuando es necesario.

La floroglucina es uno de los reactivos más sensibles de la lignina; se usa también para su determinación cuantitativa.

Reactivo	Color	Autor
Fenol	verde azulado	Runge
Cresol	verde a azul	Grandmougin
Pirocatequina	verde	Wiesner
Resoreina	azul violáceo	Wiesner
Floreoglucina	rojo violáceo	Wiesner

e) DETERMINACION CUANTITATIVA DE LIGNINA EN MADERAS.

La determinación cuantitativa de la lignina es un problema difícil de la química de la madera.

Métodos indirectos tales como el cálculo de la lignina por el contenido de grupos metoxilos son absolutamente sin valor, visto que no sabemos la verdadera composición de la lignina, ni la cantidad presente en las distintas especies de maderas; además el contenido de metoxilos de la lignina varía según las especies.

Un método para determinar lignina, basado en el contenido de cloro absorbido, ha sido desarrollado por Waentig y Gierisch (22). Bajo condiciones especificadas la madera de pino absorbe 42% de cloro, calculado en base al aumento de peso. La madera de pino obtenida por el método de Willstätter contenía 30,2 % de lignina, porcentaje que fue reducido a 28,7 por extracción con alcohol y éter. Esta lignina al elevarse da un valor de cloro de 143. El valor calculado de cloro ($42/143 = 29,4\%$) es comparable con el obtenido por determinación directa.

Los métodos actuales más practicables están basados en el uso de ácidos minerales fuertes, que producen deshidratación e hidrólisis de la lignina con humificación de los azúcares, en un tratamiento prolongado.

Metodos del ClH. La celulosa se disuelve rapidamente en ClH del 41% o más (23). La muestra se coloca en un erlenmeyer, cubierta con 20 partes de ClH de D: 1,205 y con agitación frecuente se deja en un lugar fresco. A la mañana siguiente, se diluye el contenido del erlenmeyer con 10 volúmenes de agua, filtra y lava la lignina hasta que no de más reacción de cloruros.

Como el trabajar con ClH fumante es muy desagradable se han propuesto varios métodos para evitarlo: Kwall, propuso el uso del ClH gaseoso; mientras que König y Rump hidrolizan los carbohidratos por calentamiento de la muestra con una solución al 1% de ClH a 6 atmosferas de presión, durante 6-7 horas.

Metodos del SO₄H₂. La concentración del ácido mas generalmente empleada es del 72 %.

Becker (24) determinó lignina en pastas, mezclando bien 1 g. de muestra con 20 ml. de SO₄H₂ al 72%. Cuando la masa queda gelatinosa, se agregan 80 ml. más de ácido y la mezcla se deja durante 24 horas.

Transcurrido ese tiempo se diluye con 1,5 partes de agua, filtrar, lavar con agua, secar, pesar, determinar el porcentaje de cenizas y restarlas. Dilución y consiguiente precipitación de la celulosa coloidal puede ser evitada por calentamiento de la muestra ácida a unos 35°C. A esa temperatura la fluidez es suficiente como para filtrar sin dilución.

Klasen (25) trata 1 g. de muestra con SO₄H₂ al 64%, agita unos minutos y deja durante una noche; los resultados no son afectados si se deja 24 horas más. La mezcla es diluida, filtrada y lavada con agua caliente o fria. Las resinas y grasas se quitan por lavado con 50 ml. de alcohol caliente, luego con 5 ml. de KOH 0,1 N que neutraliza el SO₄H₂ restante.

La lignina es lavada, secada y pesada; se le determina el porcentaje de cenizas.

Cualquiera sea el ácido usado, una cierta cantidad de él queda en la lignina; ej.: ligninas aisladas con SO_4H_2 al 72% dejan un contenido de 0,045 % de SO_4H_2 (en SO_2); König no pudo obtener la lignina de Willstätter libre de cloro aun después de un prolongado lavado. Högglund encontró 1,63 % de cloro en ligninas aisladas después de un tratamiento con ClH fumante durante 15 minutos; mientras que Ungar halló 2,5 % después de una acción de 25 horas.

Tratando maderas de coníferas con los métodos del ClH y SO_4H_2 se obtuvieron resultados comparables, en cambio se observaron grandes variaciones en las cantidades de lignina de abeto de Noruega según el método empleado:

Autor	Procedimiento	encontrado
Heuser-Skiöldbrand	2 trat. con ClH 42%	33,12
Högglund	ClH 43 % durante 15'	28
Schwalbe-Becker	método de Krull	28,3
Schwalbe-Becker	método del SO_4H_2	30

Un interesante trabajo estudiando los factores que afectan la determinación con ClH fumante, y comparando este método con otros habitualmente usados es el efectuado por Goss y Phillips (26).

Según Dere, la lignina no puede ser obtenida pura, si no se extrae previamente la madera con una mezcla de alcohol-benceno, agua y solución caliente de NaOH al 5%.

- PARTE III -

A- DETERMINACION CUANTITATIVA DE LIGNINA.

La determinación cuantitativa de lignina en papeles, cartones y pastas es posible efectuarla utilizando floroglucina, dimetil p-fenilendiamina (reactivo de Würster) o clorhidrato de quinolina (reactivo de Castiglioni), determinando colorimetricamente la cantidad de pasta mecánica presente (proporcional al contenido de lignina), siempre que esta no sea muy grande, debido a que la intensidad del color haría aun menos precisa la determinación.

En estos casos ha sido propuesto por Cross y Bevan (27) un método empírico que consiste en determinar la cantidad de reactivo absorbido por una cantidad conocida de papel, usando floroglucina o p-nitroanilina; en el caso de usarse floroglucina el exceso de reactivo se determina por medio de la formaldehida.

También es posible efectuar la determinación cuantitativa de lignina por observación microscópica, tñiende las fibras con reactivos apropiados; esto es posible siempre que se cuente con personal suficientemente práctico y no se exija mucha precisión.

Ninguno de los métodos anteriores dá resultados comparables.

El método de Willstätter se puede aplicar a la determinación de lignina, como también el de Becker; el mismo inconveniente que mencionamos al estudiar la aplicación del método de Willstätter a maderas, se presenta en este caso y es así como Tingle (28) para evitar el uso del ClH fumante propuso usar una mezcla de 9 partes de ClH al 38 % con una parte de SO₄H₂. Wenzl usa una mezcla de 30 g. de pentóxido de fósforo en 100 ml. de ClH de D : 1,19 (29).

b) METODO DE H LSE. (30)

El método de Halse propuesto originariamente para papel de diario, es el siguiente.

1 g. de papel de diario seco al aire, se introduce en un recipiente de vidrio de cuello largo con tapa esmerilada y se agregan 50 ml. de ClH (38 %); cuando el papel está bien humedecido se añaden con precaución 5 ml. de SO₄H₂. Se agita el recipiente bien durante las primeras horas, luego se deja a temperatura ambiente hasta el siguiente día. El contenido de la botella se diluye con agua hasta 500 ml. y se transvasa a un frasco de Philip de 750 cc de capacidad, calentando luego a ebullición durante algunos minutos. Se deja luego en reposo hasta que la lignina precipite completamente, se decanta la mayor parte del líquido y se filtra el residuo por crisol poroso (Alumina R.A. 98); se lava bien con agua caliente y se seca el crisol a 100°C hasta peso constante.

El peso de la lignina obtenida por este método permite apreciar el tenor de pasta mecánica del papel, siempre que este no contenga materias minerales; pero si el papel tiene carga de caolín p.ej., esta quedará en el crisol aumentando el peso de la lignina. En estos casos hay que determinar la carga por incineración, la lignina se quema y la carga se deduce de la cantidad de lignina, en esta forma se tiene el peso de la lignina pura.

El trabajo acompaña una serie de datos experimentales de análisis efectuados sobre mezclas de pasta mecánica y de celulosa al sulfite, en base a estos datos, Halse halló una fórmula que permite calcular fácilmente los porcentajes.

$$\% \text{ pasta mecánica} = \frac{100 (L - C)}{T - C} \quad \frac{100 (L - 0,03)}{0,266 - 0,03}$$

L : peso de la lignina "pura" en 1 g. de papel seco al aire.

T : término medio del peso de lignina "pura" en 1 g. de pasta mecánica (0,266).

C : término medio del peso de lignina "pura" en 1 g. de celulosa al sulfite (0,03).

c) METODO OFICIAL. (31).

Para la determinación de porcentajes de pastas mecánica y química en papeles cartones y cartulinas, se usará el método de Halse de acuerdo al siguiente texto:

1) Preparación de la muestra.

a) Papeles: se cortará en trozos pequeños, de aproximadamente $0,25\text{cm}^2$ no menor de 10 g. de papel, y se homogeneizará mezclando bien los trozos.

b) Cartones sin ferre: se desmenuzará e de fibrá no menos de 5 g. de muestra por medio del raspado con una escogina u otra herramienta similar y se homogeneizará.

c) Cartones o cartulinas ferradas: Se mantendrá sumergida la muestra en agua caliente hasta obtener la separación del ferre y del soporte. El soporte se dejará secar al ambiente y luego se desmenuzará no menos de 5 g. como en b).

2) Determinación de lignina bruta.

a) En un vaso erlenmeyer se coloca 1 g. de la muestra preparada según 1 a), b) o c) exactamente pesada y previamente secada en estufa a 100°C , hasta constancia de peso.

b) Se vierten 50cm^3 de ClH de peso específico 1,195 (38 % ClH) y se tapa el vaso con un tapón de goma que ajuste bien.

e) una vez que las fibras se hayan impregnado completamente, se agita suavemente hasta conseguir su desintegración. Se añade enseguida lentamente y agitando suavemente 5 cm³ de SO₄H₂ concentrado, densidad 1,84, y se abandona durante 20 horas agitando el contenido varias veces durante las primeras horas.

d) Al cabo de este período se agregan 450 ml. de agua destilada. Se lleva a ebullición suave que se mantiene ^{durante} 8-10 minutos y se deja en reposo. Cuando toda la lignina se haya depositado se filtra el contenido del vaso sobre papel de filtro de cenizas taradas, previamente secado a 100-105°C hasta peso constante y tarado. La filtración se efectuará en embudo de Buchner con succión, el papel de filtro será de mayor diámetro que el embudo, de manera que pueda obtenerse una pestaña vertical de 1 a 2 cm. de alto.

e) Se lava la lignina repetidas veces con agua destilada caliente hasta reacción negativa de cloruros; después se lava con dos porciones de alcohol neutro de 95° empleando 25-40 cm³ cada vez. Debe cuidarse que la lignina quede repartida uniformemente en el filtro formando una capa delgada que facilite el secado.

f) El papel de filtro con su contenido se seca a 100-105°C hasta peso constante. El aumento de peso obtenido constituye la lignina bruta y representa la suma de lignina y carga mineral insoluble en los ácidos.

3) Determinación de lignina pura.

a) La lignina bruta obtenida según 2), se incinera en mufla hasta eliminación total del carbón y se pesa. Las cenizas representan el peso de la carga mineral que acompaña a la lignina bruta.

b) Si la carga mineral obtenida en 3 a), está constituida por caolín, se aumenta el peso de las cenizas en un 12 % para compensar su pérdida de agua por calcinación.

e) El peso de las cenizas obtenidas en 3 a) o 3 b), según el caso se sustraen del peso de la lignina pura bruta.

4) Determinación de la carga mineral total y de la suma de pastas mecánica y química contenidas en la muestra.

a) Se pesa exactamente 1 g. de muestra preparada según 1 a), b) o c), previamente seca en estufa hasta 100-105°C hasta peso constante, se incinera en mufla hasta eliminación completa del carbón y se pesan las cenizas obtenidas.

b) Si las cenizas están constituidas por caolín, la pesada obtenida en 4 a) deberá ser aumentada en un 12 %.

c) El peso de las cenizas obtenidas según 4 a) o corregida según 4 b) representan la carga mineral total.

d) La diferencia entre el peso de la muestra seca y el peso de la carga mineral total representa la suma de pastas mecánica y pasta química contenidas en la muestra.

5) Cálculo para la determinación del contenido de pastas química y mecánica de madera de la muestra.

a) Con los valores de lignina pura, carga mineral total y suma de pastas química y mecánica halladas según 3c), 4c) y 4d), respectivamente para 1 g. de muestra seca se calcula la cantidad de lignina pura en 100 g. de pastas, mediante la fórmula:

$$M = \frac{100 L}{F}$$

En la cual M y L representan el peso de la lignina pura en 100 g. de pastas y 1 g. de muestra, respectivamente, y F el de pastas contenidas en 1 g. de muestra seca.

b) Con el valor obtenido según 5a) se calcula el porcentaje de pastas mecánica de madera mediante la fórmula:

$$\text{Pasta mecánica } \% = \frac{100 (M - 3,33)}{29,5 - 3,33}$$

Los factores 3,33 y 29,5 han sido obtenidos experimentalmente por Halse y representan respectivamente el contenido medio de lignina de las pastas químicas y de las pastas mecánicas de madera, previamente secadas.

e) la pasta química se obtiene por diferencia.

$$\text{Pasta química} : 100 - \text{pasta mecánica.}$$

Los porcentajes obtenidos están, pues, referidos a 100 partes de muestra seca y libre de carga mineral.

Principales modificaciones que introduce el método oficial respecto al método de Halse.

1) el método oficial hace extensivo el método de Halse a la determinación de pasta mecánica, en cartones y cartulinas.

2) Las muestras se secan en estufa hasta constancia de peso.

3) En lugar de crisol de Alundum, usa para filtrar la lignina, un papel de filtro de cenizas taradas.

4) Se lava la lignina con dos porciones de 25-40 ml. de alcohol neutro de 95°.

5) Modifica los factores de Halse, introduciendo:

29,5 como término medio de lignina para en pasta mecánica.

3,33 como término medio de lignina para en pasta química.

Estos nuevos factores son consecuencia de la modificación 2.

d) ESTUDIO Y COMENTARIO DE LAS DISTINTAS OPERACIONES
CONSIGNADAS EN LOS METODOS DE HALSE Y OFICIAL.

Preparación de la muestra. En las muestras en que debemos separar previamente el forro de la misma (forro : delgada hoja de papel que recubre por una o ambas caras los cartones y cartulinas); podemos hacerle de dos formas: tratando el cartón con agua fría o con agua caliente; no existe ningún inconveniente en hacerlo de la segunda manera por que la cantidad de sustancia que se solubiliza en ambos tratamientos es semejante y pequeña (cola, sustancias resinosas, etc.) y de este modo se trabaja más rápido.

Distintas muestras de cartón o cartulina forradas fueron tratadas con agua a 70-80°C durante $\frac{1}{2}$ hora; evaporando el agua y pesando el residuo, este oscilaba entre 0,5 y 1 %.

	cantidad de muestra	residuo	%
muestra A	20 g.	0,114 g.	0,57 %
muestra B	6,3 g.	0,062 g.	0,98
Muestra C	12,5 g.	0,065 g.	0,53
muestra D	10 g.	0,070 g.	0,70

Una vez que el cartón está bien humedecido el forro se separa raspando suavemente, así se tiene la seguridad de que ha sido eliminada totalmente toda sustancia extraña del soporte.

El cartón se seca al aire, es innecesario e inconveniente llevarlo a constancia de peso antes de rallarlo, por que una vez desmenzado se llega más rápidamente a peso constante y con la seguridad de que no queda humedad en su interior.

El rallado puede efectuarse corrientemente con una escogina gruesa, en caso de que se necesite un desmenzado más fino, es suficiente

utilizar una bastarda. Con el empleo de máquinas especiales para rajar muestras, se tiene la ventaja del tiempo y de la mayor uniformidad en el desmenuzamiento por que los datos obtenidos son idénticos; debido a que el tratamiento indicado anteriormente es suficiente para un perfecto ataque ácido.

Cantidad de papel que se toma para el trabajo. Trabajando con cantidades de muestra seca, comprendidas entre 0,8 y 1,2 g. los datos de lignina obtenidos son comparables, aunque es más conveniente pesar 1 g. de muestra por la comodidad que esto representa en los cálculos posteriores.

Acción del tiempo y forma de secado en la preparación de la muestra.

Secando las muestras en estufa se obtiene una mayor uniformidad con las determinaciones.

Hemos efectuado la siguiente experiencia: porciones de 1 g. de muestra (peso constante en estufa a 100°C), se dejaron tiempos diversos expuestas al aire en días de distintas temperatura y humedad, obteniéndose los resultados consignados en la siguiente tabla:

Peso original de las tres muestras	tiempo al aire.	condiciones ambiente		peso
		temperatura	humedad	
				1. 1,0000
Pasta mecánica argentina (de sauceálamo)	{ 1 hora	25,4	54	1,0313
	{ 2 horas	28,2	45	1,0380
	{ 3 horas	30,0	38	1,0382
	{ 4 horas	30,8	39	1,0378
Pasta de origen sueco (de pino spruce)	{ 1 hora	16,0	52	1,0489
	{ 2 horas	18,1	44	1,0513
	{ 3 horas	19,0	31	1,0466
	{ 4 horas	19,8	30	1,0469
Pasta de origen finlandés (de pino spruce)	{ 1 hora	23,0	60	1,0591
	{ 2 horas	22,5	63	1,0714
	{ 3 horas	22,2	63	1,0749
	{ 4 horas	22,0	65	1,0764

En las pastas mecánicas y químicas, se observa un aumento de peso al ser expuestas al aire; este aumento no depende únicamente de las condiciones atmosféricas, sino también de la calidad de la misma, es decir del tratamiento químico sufrido por la materia prima; podemos decir que tanto más intenso haya sido este tratamiento menor será la cantidad de humedad absorbida, así, p.ej., con una pasta mecánica de madera se obtendrá mayor variación de peso que en una celulosa al sulfato y en esta última más que con una al sulfite. En el cuadro siguiente se comparan datos obtenidos con distintas pastas en igualdad de temperatura y humedad.

condiciones ambiente temperatura	ambiente humedad	tiempo	Pasta mecánica	Sulfite no blanqueado	Sulfite blanqueado	Celulosa de paja
		peso original	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
25,4	73	1 hora	1,0935	1,0836	1,0822	1,0824
25,6	75	2 horas	1,1049	1,0906	1,0860	1,0915
26,2	73	3 horas	1,1067	1,0915	1,0869	1,0933
26,4	73	4 horas	1,1078	1,0922	1,0876	1,0941

Podemos comparar los resultados de dos series de análisis, pesando en cada caso 1 g. de muestra secada en estufa, y 2 porciones de 1 g. de muestra, secadas al aire en días de distintas temperaturas y humedad.

	% de lignina			% de pasta mecánica		
	-día A-	-día B-	estufa.	-día A-	-día B-	estufa.
Cartón ferrado	26,01	25,80	26,71	86,66	85,88	89,03
Cartón finlandes	26,32	26,13	26,87	87,86	87,12	89,95

Las condiciones ambiente en el día A, eran las siguientes: temperatura 32°C, humedad 27; en el día B: temperatura 24°C, humedad 37. En ambos casos se dejó la muestra al aire durante 2 horas.

Para obtener los porcentajes de pasta mecánica, se aplicaron los coeficientes indicados por O.Q.N.

El tiempo que tarda una muestra en alcanzar peso constante en estufa es de alrededor de 3 horas.

tiempo	peso de la muestra	
	A	B
peso original	1,9302	1,1402
1 hora	1,7702	1,0998
1½ horas	1,7586	
2 horas	1,7492	1,0860
2½ horas	1,7464	1,0854
3 horas	1,7464	1,0854
3½ horas		1,0854
4 horas	1,7464	

La muestra A era una pasta mecánica de origen suizo; la B, un cartón ferrado.

Es conveniente que la temperatura no pase de 100-105°C a los efectos de uniformar las condiciones de trabajo, si bien es cierto, por otra parte, que el calentamiento hasta 115-120°C durante períodos cortos no afectan los porcentajes de lignina.

Para el análisis de la muestra, conviene pesar 1 g. de la misma seca en estufa a 100-105°C, durante un tiempo no inferior a 3 horas.

Tratamiento ácido de la muestra. No es necesario atacar la muestra en un recipiente pequeño y luego transvasarla a otro mayor, a los efectos de la dilución, podemos efectuar el ataque y posterior dilución directamente en un erlenmeyer de 750 ml. o 1 litro de capacidad con tapa esmerilada; es posible también utilizar sin inconvenientes tapones de goma siempre que ajusten bien. No conviene usar tapones de corcho por cuanto se atacan por acción del ClH.

El ClH debe medirse en probeta y rápidamente, agregándose el ácido sobre la muestra, cuidando de no salpicar las paredes, se tapa bien y

se agita suavemente durante 10-15 minutos para que las fibras se impregnen bien (la acción del ClH durante 10-15 minutos, es suficiente para un buen desintegrado de las fibras); transcurrido ese tiempo, se agrega lentamente con agitación 5 ml. de SO4H2 medidos con pipeta. Se tapa bien y se deja a temperatura ambiente unas 20 horas, agitando de vez en cuando durante las 3 ó 4 primeras horas.

En las determinaciones se usó el ClH de 38° Bé (D : 1,195), pero como este ácido exige el ser preparado especialmente, se hicieron experiencias utilizando frascos recién abiertos de ClH puro fumante Merek.

La densidad del ácido de los frascos examinados era la conveniente, manteniéndose siempre que se tomen las precauciones indispensables, (destaparle el número de veces necesario y medir la cantidad de ácido lo más rápidamente posible, guardarlo en un lugar fresco, etc.), hasta mas ó menos la mitad del frasco.

Resultados atecando distintas muestras con los dos tipos de ácido se comparan en el cuadro:

	% lignina		% pasta mecánica	
	preparado	Merek	preparado	Merek
Pasta mecánica sueca	27,42	27,47	92,05	92,20
Pasta mec. argentina	24,53	24,47	97,86	97,59
Pastón ferrado	25,21	25,15	83,60	83,38

De los datos anteriores se desprende que siempre que se conserve la calidad y concentración del ClH Merek, e de otro si ilar, no hay inconvenientes en utilizarlo. Los porcentajes de pasta mecánica se calcularon con los factores indicados en el método oficial, excepto en el caso de pasta mecánica argentina, que se calculó en base al factor encontrado experimentalmente.

Se trate de observar las diferencias que se obtienen usando ClH de

distintas concentraciones, sobre la misma muestra; y también haciéndole actuar 1 hora, en lugar de los 10-15 minutos indicados anteriormente:

	% lignina		% pasta mecánica	
	-10 min.-	-1 hora-	-10 min.-	-1 hora-
ClH D : 1,17	44,76	44,44		
ClH D : 1,18	25,32	24,62	84,02	81,35
ClH D : 1,185	24,58	25,00	81,20	82,80
ClH D : 1,19	22,82		74,55	
ClH D : 1,195	21,44	21,55	69,10	69,59

Para observar la acción que podían tener 10 ml. de SO₄H₂ en lugar de 5 ml., y con ClH de distintas concentraciones; se efectuaron una serie de experiencias sobre una misma muestra, cuyos resultados están resumidos en el siguiente cuadro:

	% lignina		% pasta mecánica	
	5 SO ₄ H ₂	10 SO ₄ H ₂	5 SO ₄ H ₂	10 SO ₄ H ₂
ClH D : 1,18	25,32	24,46	84,02	80,74
ClH D : 1,185	24,58	24,01	81,20	79,02
ClH D : 1,19	22,82	22,60	74,55	73,63
ClH D : 1,195	21,44	21,21	69,10	68,32

Todos los análisis efectuados para confeccionar los cuadros anteriores se hicieron lavando la lignina con agua y alcohol y calculando los porcentajes de pasta mecánica por los coeficientes indicados en el método oficial.

Se observa que el tiempo de acción del ClH hasta 1 hora y variando la cantidad de SO₄H₂ hasta el doble, no modifican sensiblemente los porcentajes.

Dilución con agua y ebullición. Los métodos estudiados indican añadir 450 ml. de agua destilada, al cabo de las 20 horas de acción de los ácidos, hirviendo luego durante 10 minutos cuidando de mantener constante el volumen de líquido.

Hemos hecho la operación en la forma indicada por dichos métodos e introduciendo algunas pequeñas variantes.

Así, p.ej., agregando 400 ó 500 ml. de agua con lo cual el volumen total alcanza a 455 y 555 ml. respectivamente, es decir, variando en un 10 % en más e en menos; e hirviendo durante 10 minutos hemos constatado que no hay variación sensible que pueda atribuirse a la modificación en el volumen total del líquido; e lo que es igual, a la mayor e menor acidez.

Tampoco hay variación sensible si en lugar de hervir 10 minutos, se prolonga la ebullición 15 e 20 minutos (experiencia realizada agregando 450 ml. de agua).

En síntesis: la reducción del volumen total en un 10 % y la ebullición durante un tiempo prudencialmente mayor del aconsejado no producen modificaciones que puedan atribuirse a las variaciones introducidas, desde que el error del método es mucho mayor.

En todos los casos la ebullición fué suave.

Luego agregando los 450 ml. de agua indicados y manteniendo la ebullición suave, no es necesario mantener constante el volumen del líquido.

Filtración de la lignina. Halse usa en su método para filtrar la lignina un crisol poroso de alundum, mientras que por el método oficial se debe usar papel de filtro; conviene asegurarse si la mezcla de ácido y el alcohol, tienen o no acción sobre el papel de filtro, disolviendo algo del mismo, y por consiguiente modificando su tara.

A papeles de filtro, de distintos orígenes, colocados en un Buchner, se les hizo pasar con ayuda de susieión seluciones preparadas con igual cantidad y calidad de ácido que las empleadas en el método (50 ml. de ClH D : 1,195, 5 ml. de SO4H2 D : 1,84 y 450 ml. de agua destilada); luego fueron lavados hasta reacción negativa de cloruros y tratados con 2 porciones de 35 ml. cada una de alcohol neutro de 95°, llevado nuevamente el papel de filtro a estufa hasta constancia de peso, se obtuvieron los siguientes resultados:

Papel de filtro	Tara antes del tratam.	Tara despues del tratam.
Schleicher N° 589 (φ 1 cm. cenizas 0,00007)	(1) 1,0748	1,0744
	(2) 1,0254	1,0248
Whatman N° 41 (φ 12,5cm. cenizas 0,00020)	(3) 1,0430	1,0424
	(4) 1,1114	1,1106
Calidad inferior (φ 11 cm. cenizas 0,00014)	(5) 1,1216	1,1206
	(6) 1,1234	1,1222

De la observación del cuadro anterior se desprende que el error introducido por el uso del papel de filtro, es inferior al 0,2 %.

El papel de filtro utilizado debe ser de diámetro superior en 3-4 cm. al del Buchner con el objeto de que al adaptarle se forme una pestaña de unos 2 cm. de cada lado.

La filtración de la lignina se hace con ayuda de una varilla de vidrio de la manera de distribuirla bien sobre el papel, en esta forma se facilita

-ta mucho el lavado posterior de la misma

Lavado de la lignina. El lavado de la lignina debe hacerse con agua caliente hasta reacción negativa de cloruros, debido a que si queda una pequeña cantidad de ácido impregnando el papel, produce la carbonización del mismo durante el secado en estufa; produciéndose pérdidas del orden del miligramo; una diferencia de peso de 1 miligramo en el peso de la lignina produce un error de alrededor del 0,4 %. Per ser interesante consignamos en el cuadro siguiente, diferencias de peso del papel de filtro, producidos por una pequeña carbonización

Papel de filtro	Tara	Con pequeña carbonización
1	1,0748	1,0712
3	1,1114	1,1076
6	1,1234	1,1202

La carbonización se produce generalmente en los bordes del papel, en consecuencia del lavado incompleto. Debe lavarse hasta reacción de cloruros francamente negativa.

El lavado con alcohol dá porcentajes más bajos de lignina que los obtenidos lavando sólo con agua, esto se debe a la disolución de sustancias resinosas y probablemente un poco de lignina en el alcohol, las cuales quedan en el tratamiento ácido conjuntamente con la lignina.

En el cuadro siguiente, reunimos una serie de datos comparativos, lavando con agua y con agua y alcohol.

	% lignina		% pasta mecánica	
	con alcohol	sin alcohol	con alcohol	sin alcohol
Cartón ferrado 1	25,71	26,71	85,50	89,30
Cartón ferrado 2	21,51	21,888	69,10	70,88
Cartón ferrado 3	24,70	25,39	81,66	84,29
Cartón común 1	24,95	25,21	82,61	83,60
Cartón común 2	22,08	23,28	71,70	76,20
Cartón finlandés	26,27	26,87	87,66	89,95
Pasta de Suecia	26,47	27,48	88,42	92,05
Pasta de Suecia	26,04	26,97	86,77	90,33
Pasta argentina	24,47	23,77	97,59	94,41

Las pastas químicas contienen una pequeña cantidad de lignina, hemos ensayado con pastas químicas al sulfite blanqueadas e no, obteniendo los siguientes resultados:

	% lignina	
	con alcohol	sin alcohol
Sulfite no blanqueado	2,71	2,77
Sulfite blanqueado	0,4	0,5

La cantidad de alcohol usada en todas las determinaciones, fué de 2 porciones de 35 ml. cada una, haciendo actuar el alcohol 1 minuto sobre la lignina antes de aplicar la succión. Los porcentajes de pasta mecánica se hallaron aplicando los coeficientes indicados en el método oficial, menos en el caso de pasta argentina que se aplicó el hallado experimentalmente.

Secado de la lignina. El papel con la lignina bien lavada, se oscurece a la trompa; se le introduce luego extendido en la estufa, tapandole con otro papel de filtro, conviene siempre cubrir el papel que contiene la lignina todavía húmeda por que si la temperatura pasa de 110°C, la

lignina se seca rápidamente y al resquebrajarse se producen proyecciones. Durante una media hora (no se pueden indicar tiempos, por que dependen de la cantidad de humedad retenida por el papel y la lignina y la cantidad de esta última), se seca en la forma indicada anteriormente, luego el papel con la lignina se envuelve cuidadosamente en forma de sobre y se introduce en un pesa-filtro, dejándole hasta peso constante, lo que se consigue entre 2½ y 3 horas.

Calentamientos durante tiempos ciertos a 110-120°C, no afectan los resultados. El tiempo que tarda la lignina en alcanzar peso constante, se indica en el cuadro siguiente; los tiempos están tomados desde el momento de introducir la lignina en el pesa-filtro

Tiempo	Peso de la lignina + papel	
	A	B
1 hora		1,4014
1½ horas	1,7948	
2 horas		1,1312
2½ horas	1,6762	1,1288
3 horas	1,6732	
3½ horas	1,6732	1,1288
Tara del papel de filtro	1,4004	1,1062

La muestra A era, un cartón ferrado con 89,3 de pasta mecánica y la B un sulfite no blanqueado con alrededor del 3 % de lignina.

Cenizas de la lignina. No tenemos importantes indicaciones que señalar. Las hemos realizadas, calcinando en cápsula de platino sobre mechero Bunsen, sobre Teclá, y sobre Mecker; obteniéndose en los tres casos los mismos resultados. Creemos innecesaria la calcinación en la forma indicada en los métodos.

Cenizas del papel. Las mismas observaciones consignadas en el caso anterior se hacen extensivas al presente caso. De más, está decir, que el gramo de papel seco empleado se preparó en las mismas condiciones que el gramo empleado en la determinación de la lignina.

e) METODO PROPUESTO/

Sin pretender conteste, modificar los métodos estudiados, proponemos en base a las observaciones personales el siguiente procedimiento:

1) Preparación de la muestra.

Papeles: se cortan unos 10 g. de papel en trozos de unos 0,25 cm².
 Cartones sin forro: se desmenuza unos 5 g. con una escofina gruesa.
 Cartones o cartulinas ferradas: se sumergen unos 10 g. de muestra en agua a 70-80°C no más de $\frac{1}{2}$ hora, se separa el ferre raspando suavemente, se deja secar el soporte al aire y se trata como en el caso anterior. Otra porción de muestra se deja en agua caliente hasta que se separe solo el soporte del ferre, se deja secar este último al aire y se le hacen las reacciones convenientes para conocer las clases de fibras de que está constituido.

2) Secado de la muestra. Cenizas de la muestra.

Se secase la muestra tratada como se dijo más arriba en un pesa-filtro y se deja en estufa a 100-105°C un tiempo no inferior a 3 horas; se separan dos porciones de 1 g. de la misma, pesando rápidamente; sobre una de ellas se determina la carga mineral total, quemandola en un crisol de platino y pesando las cenizas una vez que estas estén libres de carbón (*). Descontado el peso de la carga mineral total del peso de la muestra seca, se obtiene la suma de pastas mecánica y química de la muestra.

3) Tratamiento ácido. Filtración y secado de la muestra.

Cenizas de la lignina.

La otra porción de 1 g. se coloca en un erlenmeyer de 1 litro y se agregan 50 ml. de ClH de D : 1,195 (38 %), medidos rápidamente en probeta, sobre la muestra; cuidando de no salpicar las paredes, se tapa con tapón de goma y se agita suavemente durante 10-15 minutos, se añaden entonces lentamente y con agitación 5 ml. de SO₄H₂ concentrado de D : 1,84; se tapa bien y se agita de vez en cuando durante las 3 ó 4 primeras horas; se deja unas 16 horas más a la temperatura ambiente. En verano conviene colocarlo en un lugar fresco. Transcurrido ese tiempo se añaden 450 ml. de agua destilada y se lleva a ebullición suave 8-10 minutos; se deja decantar la lignina y se filtra por Büchner con ayuda de succión sobre papel de filtro de cenizas taradas y de diámetro superior en 3 ó 4 cm, al del Büchner (el papel debe estar 3 horas en estufa a 100-105°C y luego tararlo). La lignina que con ayuda de una varilla se procuró quedase bien extendida sobre el papel se lava con agua destilada caliente, hasta reacción negativa de cloruros, cuidando de lavar bien los bordes del papel.

El papel de filtro, con la lignina se cocerán bien a la tampa, y se coloca tapado con otro papel en la estufa a 100-105°C durante $\frac{1}{2}$ hora; luego se hace cuidadosamente un sobre con el mismo y se introduce en un pesa-filtro, dejándole en la estufa no menos de 3 horas más.

Descontando del peso del papel más lignina la tara del papel de filtro se tiene el peso de la lignina bruta (lignina y carga mineral insoluble en los ácidos).

El papel de filtro con la lignina se queman en un crisol de platino hasta eliminación completa del carbón y el peso de las cenizas (') descontadas del peso de la lignina bruta; nos daran la lignina pura.

Cálculos.

Con los valores de la lignina pura y de la suma de pastas mecánica y química halladas se calcula la cantidad de lignina presente para contenidas en 100 g. de pastas con la fórmula:

$$M = \frac{100 L}{F}$$

M : peso de la lignina en 100 g. de pastas.

L : peso de la lignina pura contenida en 1 g. de muestra.

F : suma de pastas química y mecánica de 1 g. de muestra.

Con el valor de M hallado anteriormente, se calcula el % de pasta mecánica con la ayuda de la fórmula:

$$\text{pasta mecánica \%} = \frac{100 (M - 3,33)}{29,5 - 3,33}$$

La pasta química será:

$$\text{pasta química} = 100 - \text{pasta mecánica}$$

He creemos conveniente modificar los factores 29,5 y 3,33 indicados en el método oficial, por que estos representan el promedio de lignina en pastas mecánica y química de madera en materiales suecos y finlandeses. Pero antes de aplicar estos coeficientes a pastas de otros orígenes (norteamericanas, canadienses, argentinas), convendría hacer un estudio basado en numerosos análisis para conocer cual es el porcentaje medio de lignina en las pastas mecánica y química de esos orígenes.

Todos los porcentajes se refieran a 100 partes de muestra seca y libre de carga mineral.

(*) Si la carga mineral está constituida por caolín, se aumenta el peso de las cenizas en un 12 % para compensar su pérdida de agua por calcinación.

f) PRODUCTOS ARGENTINOS.

Nuestro país usa principalmente como materias primas, la paja de trigo y la madera de sauceálamo; de la primera se obtiene la celulosa de paja de trigo por el método al cloro-gas (patente H. Penille), y de la segunda pasta mecánica.

Actualmente se hacen estudios para utilizar otras clases de maderas existentes en la región sud-este (especialmente Neuquén) y norte (región misionera); en el sud abunda el pino en la variedad *Arucaria imbricata*, en Misiones la *Arucaria brasiliensis*, pero en poca cantidad comparada con el número de árboles de otras especies que existen en esa región; con esto no se quiere decir que esas especies no tengan utilidad: las de desarrollo suficiente, con consistencia leñosa blanda y de tejido homogéneo, conteniendo poca cantidad de resinas, sirven para la obtención de pastas mecánica y química.

Me he obtenido por gentileza de "La Celulosa Argentina" muestras de pasta mecánica de sauceálamo, las que fueron analizadas según el método de propuesto, encontrando 0,2453 g. de lignina para 1 g. de material seco en estufa y corvejido de carga; pero nos encontramos con el inconveniente de que al aplicar los coeficientes indicados en el método oficial (29,5 y 3333) para calcular la pasta mecánica, obteníamos un porcentaje de pasta mecánica del 81 %; lo cual no era posible tratándose de un material que no había sufrido tratamiento químico.

Luego esos factores promedio encontrados experimentalmente por Halse para pastas de origen sueco-finlandés, no se podían aplicar tratándose de materiales argentinos, debido a que estos posiblemente contenían un menor porcentaje de lignina, y esa suposición se veía corroborada por el hecho de que los *Salix* (una de cuyas variedades es el *Salix* ^{Sauceálamo})

Salix humboldtiana var. *sastigiapa*), poseen un porcentaje de lignina generalmente inferior al 25 % (ver cuadro 2).

De acuerdo a los hechos anteriores, pensamos adoptar como factor para 100 % de pasta mecánica un número algo mayor que la cantidad de lignina hallada: 25. Naturalmente que este factor es provisoria y está su berdinado a la realización de una mayor cantidad de datos experimentales; para 100 % de pasta química utilizamos el originariamente propuesto por Halse: 3.

Aplicando estos factores obtuvimos 97,6 de pasta mecánica.

Analizamos la muestra, efectuando el ataque ácido con ClH: puro Merek y preparado y con este último lavando e no con alcohol. Obtuvimos los siguientes datos:

	<u>Lignina</u>	<u>Pasta mecánica</u>
ClH Merek, sin alcohol	24,47	97,59
ClH especial, sin alcohol	24,53	97,86
ClH especial, con alcohol	23,77	94,41

Analizamos una muestra extranjera de pasta química al sulfite no blanqueada la cual nos dió 0,030 g. de lignina para 1 g. de material (según el método propuesto).

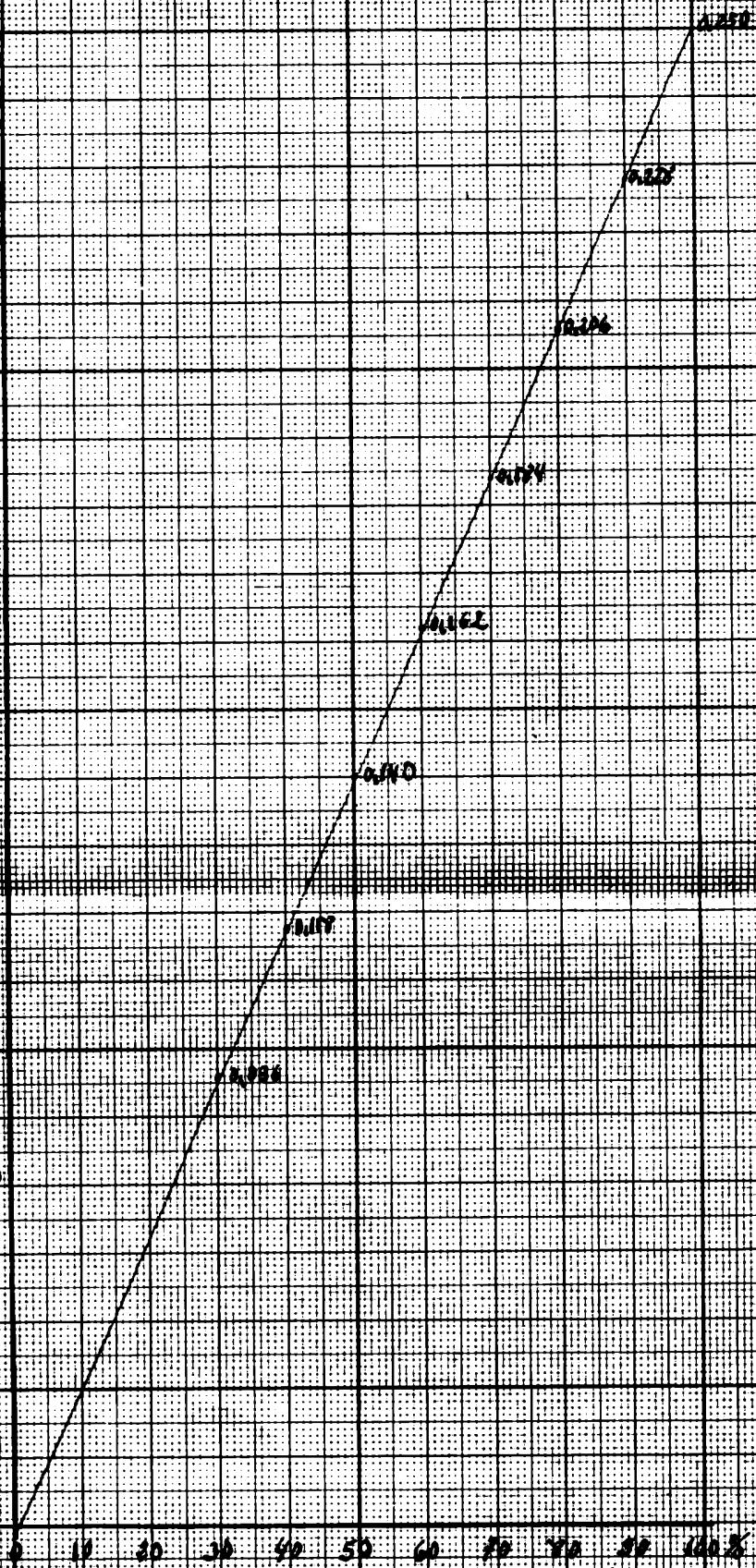
Para observar las variaciones del método con los datos calculados teóricamente, efectuamos la siguiente experiencia: analizamos muestras preparadas mezclando proporciones de pasta mecánica comprendidas entre 20 y 90 % del total con respectivamente % de celulosa al sulfite del 90 al 10.

Construimos un gráfico uniendo los puntos 0,030 de lignina para 0 de pasta mecánica y 0,250 para 100 %.

Comparamos en el siguiente cuadro los datos de lignina obtenidos del

Figure 1.250

0.240
0.230
0.220
0.210
0.200
0.190
0.180
0.170
0.160
0.150
0.140
0.130
0.120
0.110
0.100
0.090
0.080
0.070
0.060
0.050
0.040
0.030
0.020
0.010
0.000



per cent

análisis con los datos deducidos teóricamente del gráfico, para mezclas preparadas como se indicó anteriormente:

% pasta mecánica	% pasta química	lignina obt. del análisis	lignina calc. del gráfico
0	100	0,030	0,030
30	70	0,093	0,096
40	60	0,117	0,118
50	50	0,140	0,140
60	40	0,159	0,162
70	30	0,183	0,184
80	20	0,203	0,206
90	10	0,229	0,228
100	0	0,250	0,250

Los g. de lignina están corregidos de la carga mineral.

Con ayuda del gráfico podemos calcular los porcentajes de pasta mecánica muy aproximadamente, sin recurrir a la fórmula:

$$\text{pasta mecánica} = \frac{100 (M - 3)}{25 - 3}$$

M : cantidad de lignina para en 100 g. de pastas.

Conclusiones.

- 1) No es posible por el momento aplicar los coeficientes utilizados actualmente cuando se trata de materiales argentinos.
- 2) No es posible indicar factores, pero proponemos por el momento hasta tanto se posea una mayor cantidad de datos experimentales el número 25 para 100 % de pasta mecánica.

BIBLIOGRAFIA.

FOFBA

Enciclopedias.

- Ullmann. Enciclopedia de Química Industrial. T. IX. pág 637
T. XIII. pág. 228
- Giua. Dizionario di Chimica. T. II pág. 372
- Berl Lunge. Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 8 ed.
T. IV pág 533 y 555

Libros.

- Leoncio Barteri. L' Industria della carta. Milán-1923
- Wilhelm Harsberg. Papierprüfung. Berlin-1927
- G. S. Witham. Modern Pulp and Paper Making. N.York-1920
- E. S. Dave. Paper and its use. Londres-1929
- George Clapperton. Practical Paper-Making. Londres-1929
- A. W Scherger. The Chemistry of Cellulose and Wood. N.York-1926

Revistas.

- R.A.C.A. (Buenos Aires)
- Cellulosechemie (Berlin)
- Die Zellstoff Faser (Berlin)
- Papierfabrikant (Berlin)
- Le Papier (Paris)
- Paper Trade Journal (N.York)

Obras y revistas consultadas.

- 1 Federico Werschitz. Maderil N^o ~~141-142-143~~ y 144.
 - 2 Pompeo Pizzini. R.A.C.A. N^o 8-9 y 10
 - 3 Humberto Penilic, *Giornale di Chimica Industriale*, 3 - 443 (1921)
Id. Id. 6 - 223 - (1924) ; "14 - 161 - (1932)" ;
Id. Id. 15 - 633 - (1933) ; "18 - 6 - (1936)" .
- Los artículos entre comillas se refieren a la fábrica de la Celulosa Argentina de Rosario.
- 4 Lofton y Merritt, *Bar. Standards Tech. Paper*, 189 - (1921)
 - 5 E. P. Cameron, *Paper*, 33 - 26 - (1924)
 - 6 R. Wasieky, *Papierfabr.*, 16 - 212 - (1918)
 - 7 R. Sieber, *Papierfabr.*, 21 - 458 - (1923)
 - 8 C.G. Bright, *J. Ind. Eng. Chemistry*, 9 - 1044 - (1917)
 - 9 M. F. Merritt, *Bar. Standards Tech. Paper*, 250 - 103 - (1924)
 - 10 Klasen, *Beiträge*, pág 40 (1922)
 - 11 Klasen, *Ber.*, 62 - 2529 - (1929)
Klasen, *Ber.*, 63 - 792, 912, 1548, 1983 - (1930)
 - 12 Cress y Bevan, *Cellulose*, pág. 136 (1895)
 - 13 Freudenberg, *Angew Chemie*, Febrero 1938
 - 14 Powell y Whittaker, *J. Chem. Soc.*, 125 - 357 - (1924)
Powell y Whittaker, *J. Chem. Soc.*, 127 - 132 - (1925)
 - 15 Anderzen y Helmberg, *Ber.*, 56 - 2044 - (1923)
 - 16 H. Bakker, *Chimie et Industrie*, Octubre 1937
 - 17 E. Cavelli, *Chem. Ztg.*, 25 - 684 - (1901)
 - 18 C. van Zijp, *C. Abstracts*, pág 541 (1922)
(*Pharm. Weekblad*, 58 - 1539 - 1921)
 - 19 C. Würster, *Ber.*, 20 - 808 - (1887)

- 20 O.v.Schiekh, C.Abstacts, pág. 605 (1936)
(Swens Papper Tid, 39 - 276 - 1936)
- 21 A. Castiglioni, Rend.Acc.Lincei, 27 - 462 (1923)
- 22 Waentig y Gierisch, Z,Angew Chem., 32 - 173 - (1919)
- 23 R. Willstätter, Ber., 46 - 2401 - (1913)
- 24 E. Becker, Papierfabr., 17 - 1325 - (1919)
- 25 P. Klasen, Cellulosechemie, 4 - 81 - (1923)
- 26 Goss y Philips, J.Assee.Official Agr.Chem., 19 -341 y 350- (1926)
- 27 Cross y Bevan, Wood Pulp and its Use, pág. 117
- 28 Tingle, J.IndEng.Chemistry, 14 - 41 - (1922)
- 29 Wenzl, Papierfabr., 22 - 101 - (1924)
- 30 Halse, Le Papier, Diciembre 1924
Halse, Paper Trade-Journal, Abril 1925
- 31 M. de Hacienda. Leyes, decretos y resoluciones. Serie 4ta. pág 61.